

高剪切分散对多壁碳纳米管/VARTM 用环氧树脂导电性能的影响*

柳和生[†],段翔宇,赖家美

(南昌大学 机电工程学院,江西 南昌 330031)

摘要:采用高剪切工艺促进了多壁碳纳米管(MWNTs)在环氧树脂(EP)中的分散,借助真空辅助树脂传递模塑技术(VARTM)制备出 MWNTs /EP 复合材料试样,并研究在制备过程中采用不同高剪切工艺参数对复合材料导电性能的影响.结果表明,在一定范围内,随着高剪切时间或转速的增加,复合材料的导电性能呈现先升高后降低的趋势.在高剪切处理时间 30 min 和转速 22 000 r/min 时分别达到了高剪切时间和转速的最佳分散阈值,当 MWNTs 的添加量仅为 1.5% 时,EP 的表面电阻率可以降低约 5 个数量级,但继续增加高剪切的时间或转速,复合材料的导电性能均出现劣化.同时运用扫描电镜(SEM)表征了多壁碳纳米管在环氧树脂中的分散情况.

关键词:多壁碳纳米管;高剪切;环氧树脂;导电性能

中图分类号:TB302

文献标志码:A

Influence of High Shear Dispersion on Conductive Properties of Multi Wall Carbon Nanotubes/VARTM Epoxy Resin Composites

LIU Hesheng[†],DUAN Xiangyu,LAI Jiamei

(School of Mechanical and Electric Engineering,Nanchang University,Nanchang 330031,China)

Abstract: The dispersion of multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) in epoxy resin was facilitated with the assistance of high shear dispersing emulsifier. The MWNTs/EP composites was manufactured using vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) technology, and the conductive properties affected by the speed and time were studied. The results showed that the conductive properties of the composite increased at first and then decreased with the increasing high shear dispersing time or speed. A threshold was captured when the high shear dispersing was 30 min and speed was 22 000 r/min. The addition of 1.5% MWNTs (wt. %) can decrease the surface resistance of epoxy resin within 5 orders of magnitude. The effect of dispersion of MWNTs in EP was also verified by scanning electron microscopy (SEM).

Key words: multi wall carbon nanotubes; high shear dispersion; epoxy resin; conductive properties

碳纳米管自 1991 年被发现以来,因其特殊的结构及优异的力学、导电、导热性能,而备受关注.迅速

* 收稿日期:2017-02-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51763016),National Natural Science Foundation of China(51763016);江西省青年科学家培养对象计划项目(20153BCB23024),Young Scientists Cultivating Program of Jiangxi Province(20153BCB23024);江西省教育厅项目(GJJ13071),Educational Commission Project of Jiangxi Province(GJJ13071)

作者简介:柳和生(1965—),男,江西九江人,南昌大学教授,博士生导师,新世纪百千万人才工程国家级人选

[†] 通讯联系人,E-mail: hslu@vip.163.com

成为一种有效的复合材料改性剂与功能材料增强体,也被认为是最理想的纳米导电填料之一,可以帮助导电高分子复合材料获得更好的导电调谐性能^[1],被广泛应用于静电防护、静电喷漆、电磁屏蔽等诸多领域.环氧树脂具备优良的黏接性、耐腐蚀性及力学性能等,使其成为高分子复合材料制备中应用最多的基体树脂之一,但其电的绝缘特性也限制了它在诸多高新技术领域中的应用.Sandler 等^[2]通过物理搅拌使多壁碳纳米管(MWNTs)分散在环氧树脂(EP)基体中,制备出具有导电性能的碳纳米管/环氧树脂复合材料.但由于碳纳米管在聚合物基体中的分散性差及无法形成完整的导电通路,导致非导电聚合物填充碳纳米管时,通常无法获得稳定且优质的导电性能^[3-4].碳纳米管因其巨大的长径比和较强的界面间范德瓦尔斯力,也容易引起制备过程中出现较严重的团聚现象,成为其产业化应用的一个巨大瓶颈.

目前实验已经证明的有效分散方法,如通过物理切割和表面功能化,可以实现碳纳米管在聚合物基体中的良好分散.例如, Mitchell 等^[5]通过对 MWNTs 的功能化,增强了与聚合物的相容性,能够更好地分散在基体中.但化学改性会引起 MWNTs 表面结构的破坏,降低复合材料的综合性能^[6];物理切割的方法则更加环保,且操作简便,机械剪切的施加也更容易引起 MWNTs 节点的断裂^[7],对于将团聚的 MWNTs 分散具有更加实际的生产意义. Martin 等^[8]强调通过调整工艺参数,如剪切速率和树脂粘度等,可以宏观影响碳纳米管的团聚,特别是高强度剪切设备可以帮助碳纳米管在纯环氧树脂中更好地分散. Ren 等^[9]在实验中采用机械搅拌处理,获得了大小分布更加均匀的 MWNTs,强度更高的机械搅拌呈现出更优的分散效果. Wu 等^[10]则证明高剪切分散对于聚合物基体和填料具备优良的粉碎与混合效果. Yu 等^[11]使用高剪切粉碎 MWNTs,实现了 MWNTs 在聚合物基体中的精细分散.而 Li 等^[12]进一步证明了在聚合物中, MWNTs 的分散效果与混合加工过程的剪切应力密切相关,且高剪切处理过的复合材料试样,无论是弹性模量、拉伸强度及延展性均优于低速剪切条件下制备的试样.然而,现有研究只是证明了高剪切相对于低速剪切是一种更加有效的 MWNTs 分散手段,但就高剪切分散转速和时间对 MWNTs 在聚合物中分散效果的影响缺乏系统研究,特别是针对不同高剪切转速的施加效果更是罕有文献报道.

真空辅助树脂传递模塑(VARTM)是时下最先进的高性能模塑快速制备技术之一, Shu 等^[13]通过 VARTM 成型技术,进一步加强了碳纤维与 EP 基体间的融合,获得了一种性能优良的电极材料.特别 VARTM 技术对于复合材料残余气泡的充分排出,可以有效降低局部电势对试样导电性能的影响,成型装置原理图如图 1 所示.虽然在溶液共混法中,使用有机溶剂稀释可以降低混合液黏性,但是不够环保^[6],而 VARTM 用环氧树脂自身具备的低粘度特性,有助于 MWNTs 在基体中的更好分散,无须借助有机溶剂就能达到类似效果,是一种更加绿色的实验思路.因此,本文利用高剪切技术促进 MWNTs 在 VARTM 用环氧树脂中更有效的分散,以达到提升复合材料导电性能的目的,通过研究不同高剪切转速及处理时间对 MWNTs 分散的具体影响,优化 MWNTs 在 EP 中分散的高剪切工艺参数,有助于制备出平面导电性更加优良的实用电磁材料.

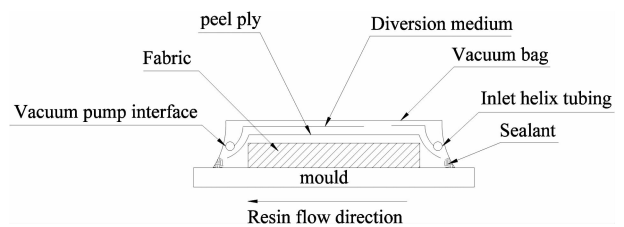


图 1 VARTM 工艺成型装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of VARTM process device

1 实验

1.1 实验原料

多壁碳纳米管(MWNTs):CVD 方法合成,南昌太阳纳米有限公司;环氧树脂(R-688):低粘度、中低温固化型二氧化双环戊二烯环氧树脂,厦门宥德材料科技有限公司;固化剂(H3268):厦门宥德材料科技有限公司;单向玻璃纤维布(L600):浙江成如旦新能源科技有限公司;导流网(V1160):上海浙高科技;脱模布(PP-85WB):厦门维曼材料科技有限公司;真空袋膜(Vacfilm 400Y):上海浙高科技有限公司.

1.2 实验仪器

高剪切分散乳化机:FA25,上海弗鲁克科技发展有限公司;双频数控超声波清洗器:KQ-100VDV,昆山市超声仪器有限公司;数字表面电阻测试仪:TM386,泰克曼仪器(香港)控股有限公司;搅拌器:JJ-1-60W,上海浦东物理光学仪器厂;单级

旋片真空泵: X-25, 上海太平洋制泵(集团)有限公司; 电热干燥炉: 101-4, 上海意丰电炉有限公司; 扫描电镜: JSM-6710F, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 制备多壁碳纳米管添加量不同的试样

分别称取 7 份 150 g 环氧树脂, 向其中依次加入 0 g (0%, 质量分数, 下同), 0.45 g (0.3%), 0.9 g (0.6%), 1.35 g (0.9%), 1.8 g (1.2%), 2.25 g (1.5%), 2.7 g (1.8%), 3.15 g (2.1%) 多壁碳纳米管, 对以上试样高剪切分散 (10 000 r/min) 30 min, 随后进行超声震荡 (功率 80 W, 频率 45 kHz) 30 min。

1.3.2 制备高剪切分散时间不同的试样

分别称取 5 份 150 g 环氧树脂, 向其中各加入 2.25 g (1.5%) 多壁碳纳米管, 依次进行 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min 的高剪切分散 (22 000 r/min), 随后超声震荡 (功率 80 W, 频率 45 kHz) 30 min。

1.3.3 制备高剪切分散转速不同的试样

分别称取 5 份 150 g 环氧树脂, 向其中各加入 2.25 g (1.5%) 多壁碳纳米管, 依次进行转速为 10 000 r/min, 13 000 r/min, 16 000 r/min, 19 000 r/min, 22 000 r/min, 25 000 r/min 的高剪切分散 30 min, 随后超声震荡 (功率 80 W, 频率 45 kHz) 30 min。

1.3.4 VARTM 固化成型

最后向以上试样中加入固化剂 (H3268) 30 g 充分搅拌后, 进行 VARTM 成型, 通过负压工艺使其充分排除气泡, 常温固化后, 脱模获得不同条件下制备的多壁碳纳米管/VARTM 用环氧树脂复合材料试样。

1.4 测试与表征

1.4.1 MWNTs/EP 复合材料表面电阻率

采用泰克曼仪器(香港)控股有限公司 TM386 型数字表面电阻测试仪, 依据 ASTM D257 对试样的表面电阻率进行测定。

1.4.2 SEM 断面表征

选取不同高剪切分散转速和时间条件下制备的试样, 采用日本 JEOL 公司 JSM-6710F 型扫描电镜对样品断面处理后, 进行喷金表征。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 添加量对复合材料导电性能的影响

图 2 为 MWNTs/VARTM 用 EP 复合材料表

面电阻率随 MWNTs 含量(质量分数, 下同)的变化趋势图。由图可知, 随着 MWNTs 含量的增加, 复合材料的导电性能逐渐提高。当未添加 MWNTs 时, 试样的表面电阻率为 $10^{12} \Omega$; 当 MWNTs 的添加量质量分数为 0.3% 时, 试样表面电阻率为 $4.7 \times 10^{10} \Omega$, 较未添加 MWNTs 的试样表面电阻率降低了近 2 个数量级; 当 MWNTs 含量为 0.6% 时, 试样的表面电阻率为 $1.3 \times 10^{10} \Omega$, 较前者小幅降低; 当 MWNTs 含量为 0.9% 时, 试样表面电阻率为 $4.8 \times 10^9 \Omega$; 当 MWNTs 含量为 1.2% 时, 试样的表面电阻率也进一步降低为 $1.1 \times 10^9 \Omega$; 当 MWNTs 含量为 1.5% 时, 试样的表面电阻率达到最低的 $5.7 \times 10^8 \Omega$, 导电性能最佳。

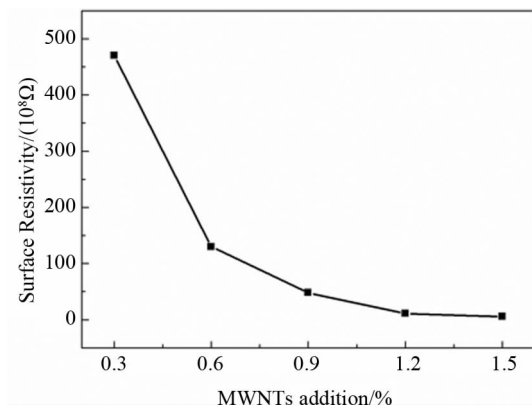


图 2 不同 MWNTs 添加量对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料导电性能的影响

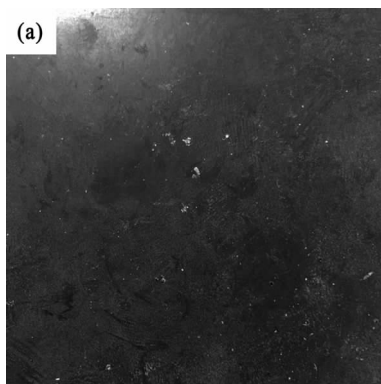
Fig.2 Influence of MWNTs addition on surface resistivity of MWNTs/Epoxy composites

这是因为碳纳米管独特的同心圆柱结构, 通过柱面上 π 电子的超共轭效应, 在 EP 基体中形成了可靠的导电网络^[14], 使得复合材料具备了导电性能。而继续增加 MWNTs 含量后, MWNTs 的管层间距离不断减小, 增加了导电粒子在 EP 中相互接触的机会, 形成的导电网络更趋完善, 故试样的表面电阻率逐步降低。依据导电逾渗理论^[11,15], 得出试样的导电性能与导电填料满足如下关系式:

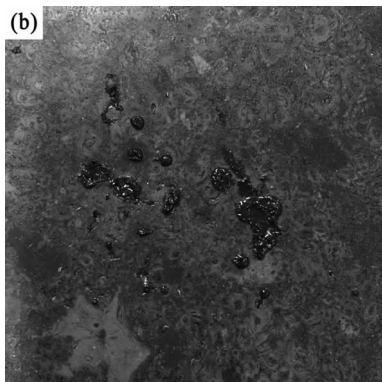
$$\rho_c = \frac{1}{A(V - V_c)^\beta} \quad (1)$$

式中: ρ_c 表示复合材料的电阻率; A 表示缩放因子; β 表示与导电填料维度相关的临界系数; V 是导电填料的含量; V_c 是渗流阈值浓度。而本文的导电填料 MWNTs 是一种高纵横比的一维导电填料, 故 β 应取 1.98。随着 MWNTs 含量的不断提高, 体积分数的增大, 复合材料试样电阻率随之不断下降, 与测试结果基本一致。

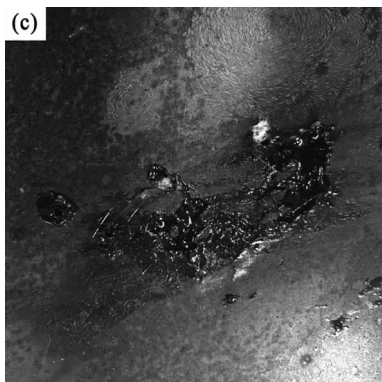
但是 MWNTs 含量的提高,增加了共混液的粘稠度,影响 VARTM 工艺的成型效果,造成 MWNTs 含量大于 1.5% 的试样固化成型后,均出现了气泡残留,有悖于使用 VARTM 工艺排出气泡的初衷,不符合试样要求,效果图如图 3 所示。图 3 (a) 为 MWNTs 含量 1.5% 的试样表面效果图, VARTM 排除气泡效果较好,表面较平整;图 3 (b) 为 MWNTs 含量 1.8% 的试样表面效果图,由于混合液粘度升高,表面开始出现气泡残留;图 3 (c) 为 2.1% 的试样表面效果图,气泡残留情况更加严重。试样中的泡孔缺陷会大大增加电子运动时发生散



(a) 1.5% MWNTs



(b) 1.8% MWNTs



(c) 2.1% MWNTs

图 3 试样表面效果图

Fig.3 Sample surface effect diagram

射的几率,减小导电粒子的平均自由程,阻滞电子的定向运动效果,从而影响导电网络的形成,降低导电性能,无法有效体现真实的表面电阻率,故在此后的实验中均选择 MWNTs 含量为 1.5% 的复合材料进行高剪切分散研究。

2.2 高剪切分散时间对复合材料导电性能的影响

图 4 为 MWNTs/VARTM 用 EP 复合材料表面电阻率随高剪切分散时间变化的趋势图。由图 4 可知,当其他条件一定时,复合材料表面电阻率随着高剪切处理时间的增加而先下降后升高。未进行高剪切分散的试样表面电阻率为 $6.1 \times 10^{10} \Omega$;高剪切时间为 10 min 时,试样的表面电阻率为 $4.9 \times 10^8 \Omega$;高剪切时间为 20 min 时,试样的表面电阻率为 $9.4 \times 10^7 \Omega$,较前者出现降低;高剪切时间为 30 min 时,试样的表面电阻率达到最低的 $3.7 \times 10^7 \Omega$;而高剪切分散 40 min 后,试样的表面电阻率为 $5.8 \times 10^7 \Omega$,表面电阻率出现小幅升高;继续延长高剪切分散时间至 50 min,表面电阻率又升高到 $3.1 \times 10^8 \Omega$,导电能力随着高剪切时间延长反而减弱。

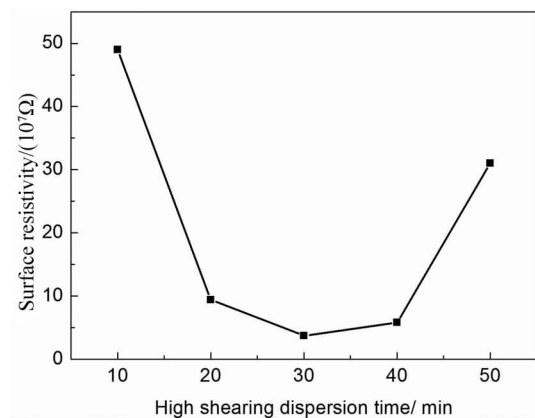


图 4 不同高剪切分散时间对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料导电性能的影响

Fig.4 Influence of high shear dispersion time on surface resistivity of MWNTs/Epoxy composites

本文选取了 3 种不同高剪切搅拌时间的试样:导电性能最弱的高剪切 10 min 的试样,导电性能最佳的高剪切 30 min 的试样及随着高剪切时间延长,导电性能出现较大幅减弱的高剪切时间为 50 min 试样,分别对其断面进行 SEM 表征。图 5 为 3 种不同高剪切时间搅拌后的复合材料断面 SEM 图片,图中白色的亮点是分散在 EP 基体中的 MWNTs。图 5 (a) 为高剪切 10 min 的试样断面表征,断面中的 MWNTs 团聚现象较严重,部分区域没有充分覆盖 MWNTs 组织,不利于形成完善的导电网络;图 5 (b) 为高剪切 30 min 的试样断面表征,视野中团聚

组织开始分离,广泛地游离到基体中,MWNTs短管数量也开始明显增加,有利于形成有效的三维导电通路;图5(c)为高剪切50 min的试样断面表征,试样断面中MWNTs又开始重新团聚,视野中游离的MWNTs短管大量消失,分散效果呈现出恶化的趋势,MWNTs分散情况与导电性能测试基本一致。

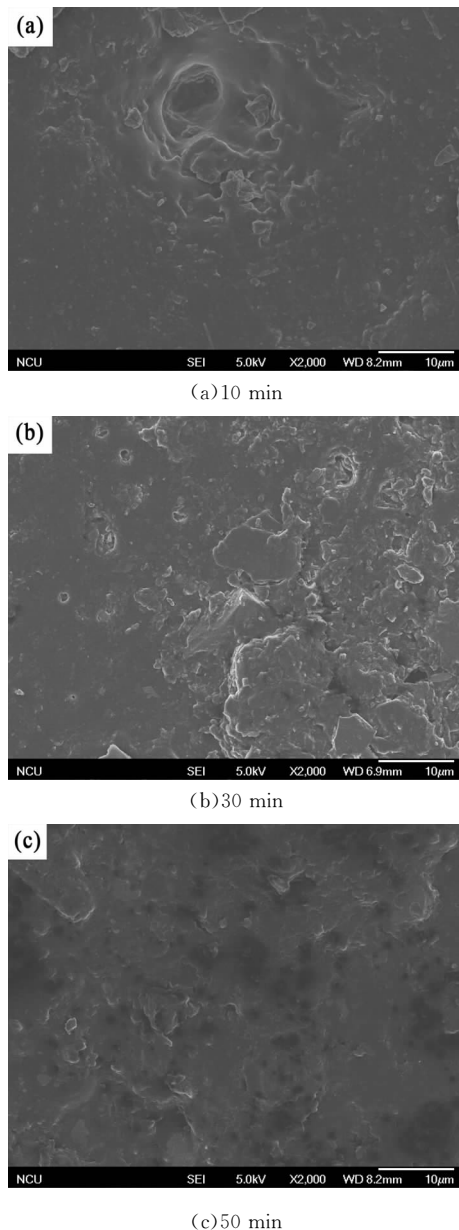


图5 不同高剪切分散时间的复合材料断面SEM表征

Fig.5 SEM of MWNTs/Epoxy composites through different high shear dispersion time

这是因为在聚合物共混物加工过程中高剪切能够有效地降低聚合物溶液粘度,增加基体微尺度滑移长度,在相关剪切场的作用下,可以有效促进碳纳米管对基体空隙的充填;而且高剪切本身可以帮助MWNTs团聚组织更充分地分散,游离出的

MWNTs短管覆盖了更大的范围,从而显著影响其导电网络的最终形成,提升复合材料导电性能.但剪切应力解开MWNTs束需要一定的时间,如果搅拌施加停留时间过短,会限制对团聚MWNTs的破坏效果,故随着高剪切分散时间的增加,被打开的团聚MWNTs不断增多,游离的MWNTs增加了导电粒子彼此间接触的机会,使得局部导电路径联通得更加广泛.但是随着高剪切时间的增加,MWNTs吸收的热势能也不断提高,引发了部分MWNTs重新团聚,造成导电性能的降低.所以对于高剪切搅拌而言,混合时间并不是越长越好,Pan等^[3]也强调选择更合理的混合时间可以帮助MWNTs在基体中获得更小的颗粒尺寸,覆盖更大的面积.在本实验条件下,高剪切分散时间选择30 min附近,有助于MWNTs在EP中更均匀地分散,使得复合材料获得最佳的导电性能,在一定范围内,高剪切处理时间对于促进MWNTs分散存在最佳工艺阈值。

2.3 高剪切分散转速对复合材料导电性能的影响

图6为MWNTs/VARTM用EP复合材料的表面电阻率随高剪切转速变化的趋势图.由图可知,复合材料表面电阻率随着高剪切转速的增加而不断下降,到达阈值后开始急剧升高.当高剪切转速为10 000 r/min时,试样的表面电阻率为 $5.7 \times 10^8 \Omega$;当转速增加为13 000 r/min时,试样的表面电阻率为 $2.6 \times 10^8 \Omega$,较前者小幅降低;当转速为16 000 r/min时,试样的表面电阻率为 $7.4 \times 10^7 \Omega$;继续增加高剪切分散转速至19 000 r/min时,试样的表面电阻率为 $5.8 \times 10^7 \Omega$,可以看出随着高剪切转速的增加,试样的导电性能也逐渐提高;当转速增加到22 000 r/min时,试样的表面电阻率也达到最低的 $3.2 \times 10^7 \Omega$,对照Kubota等^[16]对抗静电材料的描述,该表面电阻率已经达到了良好抗静电材料的要求.但随着高剪切转速继续增加,达到25 000 r/min后其表面电阻率反而突然升高至 $1.1 \times 10^8 \Omega$,试样的导电性能出现减弱。

为了深入分析这种现象的成因,本文选取3种不同高剪切转速处理的复合材料试样:导电性能最弱的高剪切转速10 000 r/min处理的试样,导电性能最佳的高剪切转速22 000 r/min处理的试样及导电性能出现逆向减弱的高剪切转速25 000 r/min处理的试样,分别对其断面进行SEM表征.图7为3种不同高剪切转速处理后的复合材料断面SEM图,图中白色的亮点是分散在EP基体中的MWNTs.从图7中可以观察到,随着高剪切转速的

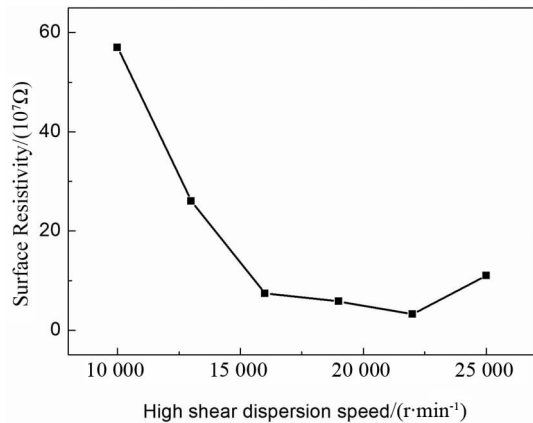


图 6 不同高剪切分散转速对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料导电性能的影响

Fig.6 Influence of high shear dispersion speed on surface resistivity of MWNTs/Epoxy composites

升高,基体中被打散的团聚 MWNTs 也逐渐增多.图 7(a)为高剪切转速 10 000 r/min 处理的试样断面表征,视野中 MWNTs 团聚现象比较严重,游离的 MWNTs 短管很少;图 7(b)为转速 22 000 r/min 处理的试样断面表征,试样断面中游离的 MWNTs 短管较前者大幅增加,且分布得更加均匀,覆盖的面积广泛,有利于进一步形成完善的导电网络;图 7(c)为转速 25 000 r/min 处理的试样断面表征,试样断面中的 MWNTs 在 EP 基体中的分散效果反而出现了恶化,覆盖范围较图 7(b)明显缩小,且分散的 MWNTs 出现重新团聚的趋势.

这种现象表明高剪切转速与 MWNTs 在 EP 基体中的分布密切相关.加工条件往往能够显著影响填料的分散程度,转速提高也意味着获得更强的剪切应力,可以进一步获得尺寸更短的导电填料.随着填料颗粒尺寸的减小,在基体中能够实现更好的可达性^[17],故随着高剪切转速的增加,MWNTs 在基体中的分散程度也更加优良,复合材料的导电性能也不断提高.但是当高剪切转速达到阈值时,在此剪切强度下,团聚的 MWNTs 已经充分打开,继续增加转速对分散团聚的 MWNTs 影响不大,反而高转速引起的势能增加,容易造成打散的 MWNTs 重新团聚,且搅拌强度过大也容易导致 MWNTs 的石墨烯层,出现一定机率破坏或被转换成无定形的碳纳米纤维^[18],从而劣化 MWNTs 的导电性能,故实验表明 MWNTs 在 EP 的分散工艺中,高剪切转速在一定范围内存在一个相对最佳的阈值.在本实验条件下,高剪切分散转速选择 22 000 r/min 附近,有助于 MWNTs 在基体中更好分散.

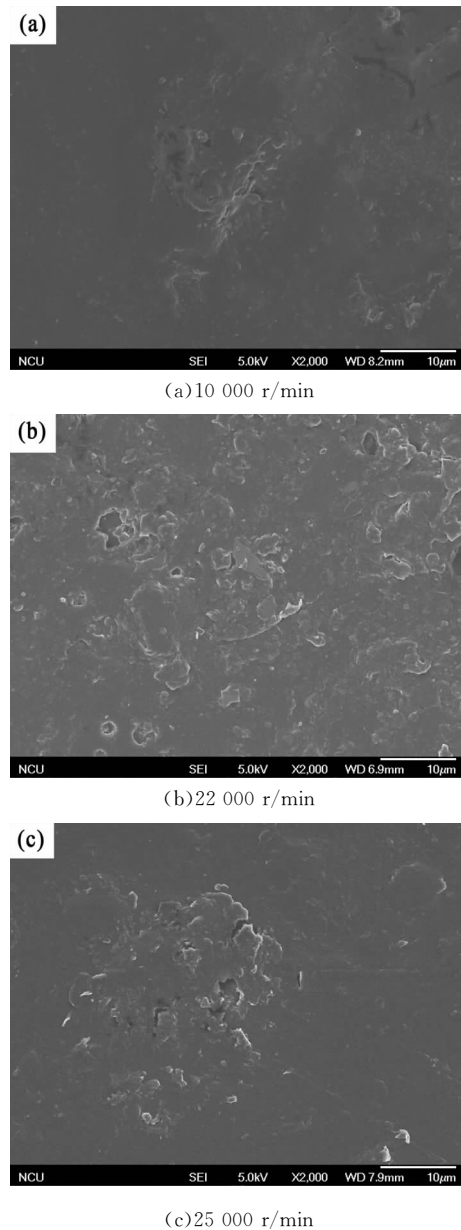


图 7 不同高剪切分散转速的复合材料断面 SEM 表征

Fig.7 SEM of MWNTs/Epoxy composites through different high shear dispersion speed

3 结 论

本文采用高剪切分散技术促进 MWNTs 在 EP 中的分散,借助 VARTM 成型工艺制备出 MWNTs/VARTM 用 EP 复合材料试样,依据对其导电性能的测量获得如下结论:

1)随着制备过程中高剪切时间或转速的增加,复合材料表面电阻率均出现先增加后降低的趋势,在高剪切时间 30 min 和转速 22 000 r/min 附近分别达到了阈值.通过对 MWNTs 分散机理及试样导

电性能进行分析,表明高剪切工艺能有效促进 MWNTs 在 EP 中的分散,且在一定范围内,高剪切时间和转速均存在相对最佳的分散工艺参数.SEM 表征试样断面中 MWNTs 的分散情况,也与导电性能测量结果基本相符.

2)在高剪切时间为 30 min 及转速为 22 000 r/min 的分散条件下,试样获得了最优的导电性能, MWNTs 添加量仅为 1.5% 就可降低 EP 表面电阻率约 5 个数量级,满足良好抗静电材料表面电阻率的要求.

参考文献

- [1] FAN X, WANG L. Ionic liquids gels with in situ modified multiwall carbon nanotubes towards high-performance lubricants [J]. *Tribology International*, 2015, 88: 179–188.
- [2] SANDLER J, SHAFFER M S P, PRASSE T, *et al.* Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. *Polymer*, 1999, 40(21): 5967–5971.
- [3] PAN Y Z, LI L, CHAN S H, *et al.* Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2010, 41(3): 419–426.
- [4] YU X, MENG Y, TIANY, *et al.* Measurement of lubricant viscosity and detection of boundary slip at high shear rates [J]. *Tribology International*, 2016, 94: 20–25.
- [5] MITCHELL C A, BAHR J L, AREPALLI S, *et al.* Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(23): 8825–8830.
- [6] 熊高虎, 刘佳鸿, 孙静. 碳纳米管/环氧树脂复合材料的静电自组装制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 27(1): 136–139.
XIONG Gaohu, LIU Jiahong, SUN Jing. Electronstatic self-assembly preparation and properties of carbon nanotube/epoxy composites [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2013, 27(1): 136–139. (In Chinese)
- [7] LALWANI G, KWACZALA A T, KANAKIA S, *et al.* Fabrication and characterization of three-dimensional macroscopic all-carbon scaffolds [J]. *Carbon*, 2013, 53(1): 90–100.
- [8] MARTIN C A, SANDLER J K W, WINDLE A H, *et al.* Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites [J]. *Polymer*, 2005, 46(3): 877–886.
- [9] REN F, KANAAN S A, KHALKHALF, *et al.* Controlled cutting of single-walled carbon nanotubes and low temperature annealing [J]. *Carbon*, 2013, 63(15): 61–70.
- [10] WU H, SUN X, ZHANG W, *et al.* Effect of solid-state shear milling on the physicochemical properties of thermally conductive low-temperature expandable graphite/low-density polyethylene composites [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2013, 55(6): 27–34.
- [11] YU F, HUA D, QIN Z, *et al.* Anisotropic multilayer conductive networks in carbon nanotubes filled polyethylene/polypropylene blends obtained through high speed thin wall injection molding [J]. *Polymer*, 2013, 54(23): 6425–6436.
- [12] LI Y, SHIMIZU H. High-shear processing induced homogeneous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer [J]. *Polymer*, 2007, 48(8): 2203–2207.
- [13] SHU C, WANG E, JIANG L, *et al.* High performance cathode based on carbon fiber felt for magnesium-air fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5885–5893.
- [14] 柯昌春, 李劫, 张治安, 等. 碳纳米管作导电剂对 LiFePO₄ 锂离子电池性能的影响 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(5): 1202–1208.
KE Changchun, LI Jie, ZHANG Zhian, *et al.* Effect of CNTs as conductive agent on performance of LiFePO₄ lithium-ion battery [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2011, 42(5): 1202–1208. (In Chinese)
- [15] BILOTTI E, ZHANG R, ZHANG H, *et al.* Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: The effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour [J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 74(74): 85–90.
- [16] KUBOTA Y, TOMINAGAY. Effect of nitrile groups on conductivity and morphology of NBR/polyether-based electrolyte blends for antistatic materials [J]. *Materials Today Communications*, 2015, 4: 124–129.
- [17] LIU Y, GU J, ZHANG J, *et al.* Controllable synthesis of nano-sized LiFePO₄/C via a high shear mixer facilitated hydrothermal method for high rate Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 448–457.
- [18] MA P C, SIDDIQUI N A, MAROM G, *et al.* Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2010, 41(10): 1345–1367.